

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-304869

(43)Date of publication of application : 21.11.1995

(51)Int.Cl.

C08G 73/10
C01B 33/12
C08K 3/36
C08K 5/54
C08L 79/08

(21)Application number : 06-117395

(71)Applicant : TOKYO INST OF TECHNOL

(22)Date of filing : 09.05.1994

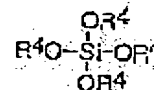
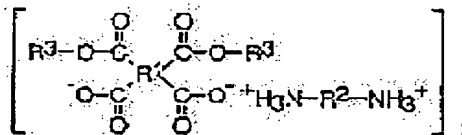
(72)Inventor : IMAI YOSHIO
KAKIMOTO MASAOKI
IYOKU YOSHITAKE

(54) PRODUCTION OF POLYIMIDE-SILICA COMPOSITE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composite, excellent in hardness, toughness and storage elastic modulus and useful for lightweight durable materials such as electric and mechanical parts or building materials by volatilizing a volatile substance in a solution of a specific salt compound and a silicon compound and heating the resultant initial product at a specific temperature under a specified pressure for a specific time.

CONSTITUTION: This method for producing a polyimide-silica composite is to dissolve (A) a



II

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-304869

(43) 公開日 平成7年(1995)11月21日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 73/10	NT F			
C 0 1 B 33/12		Z		
C 0 8 K 3/36				
5/54				
C 0 8 L 79/08	LR B			
審査請求 有 請求項の数 2 F D (全 10 頁)				

(21) 出願番号 特願平6-117395

(22) 出願日 平成6年(1994)5月9日

(71) 出願人 391012316

東京工業大学長

東京都目黒区大岡山2丁目12番1号

(72) 発明者 今井 淑夫

東京都大田区中馬込1-9-2-303

(72) 発明者 柿本 雅明

神奈川県横浜市中区池袋61-9-3-504

(72) 発明者 伊与久 義武

千葉県船橋市芝山5-30-10

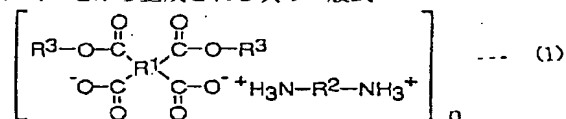
(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

(54) 【発明の名称】 ポリイミド・シリカ複合体の製造方法

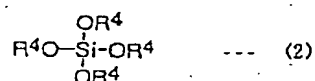
(57) 【要約】 (修正有)

【目的】電気機械部品、建築資材、航空機資材等に使用される軽量耐久材料を提供する。

【構成】テトラカルボン酸またはそのジエステルと、ジアミンとから生成される次の一般式



(式中、R¹ は4価の芳香族基、R² は2価の脂肪族基、R³ は水素、メチル基、エチル基の何れかの基。)で表される塩化合物と、次の一般式



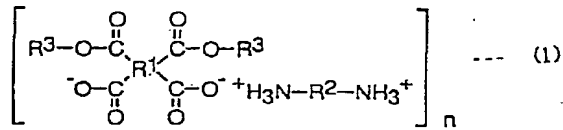
(式中、R⁴ はメチル基、エチル基の何れかの基。)で表されるケイ素のアルコキシドとを水または水を有機溶媒に溶解してなる溶液の揮発物を揮発させた初期生成物とを混合し、50~500 Mpaの加圧下で1時間ないし20時間、100~400℃の反応温度で加熱することにより相

分離のない連続したシリカ相より成る緻密構造をもった複合体を得るポリイミド・シリカ複合体の製造方法。

【特許請求の範囲】

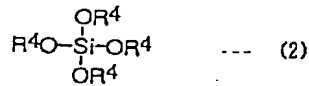
【請求項1】 テトラカルボン酸またはそのジエステルと、ジアミンとから生成される次の一般式

【化1】



(式中、 R^1 は4価の芳香族基を表し、 R^2 は2価の脂肪族基を表し、 R^3 は水素、メチル基、エチル基より選択された何れかの基を示す。) で表される塩化合物と、次の一般式

【化2】



(式中、 R^4 はメチル基、エチル基の何れかの基を示す。) で表されるケイ素のアルコキシドとを水または水を有機溶媒に溶解してなる溶液の揮発物を揮発させた初期生成物とを混合し、50~500 Mpaの加圧下で1時間ないし20時間、100~400℃の反応温度で加熱することにより相分離のない連続したシリカ相より成る緻密構造をもった複合体を得ることを特徴とするポリイミド・シリカ複合体の製造方法。

【請求項2】 ポリイミド・シリカ複合体において、シリカの含有率は重量百分率で5~95%である請求項1記載のポリイミド・シリカ複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明のポリイミド・シリカ複合体は、十分に高い硬度を有するシリカと、より軟らかいポリイミドとを任意の割合で複合化したもので、電気機械部品、建築資材、航空機資材等に使用される軽量耐久材料を提供するにある。

【0002】

【従来の技術】 シリカ等の金属酸化物の粒子、短繊維等と、ポリマーとを複合化することにより得られる複合体は、強靱な構造材料として使用できることが知られている。

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来公知の方法によりシリカとポリマーとを混練り等の方法により混合して複合化する場合には、シリカ粒子等が偏在したり、またたとえ均一に複合化することができたとしても、シリカの含有量が、たがたが数十%までしか複合化できない欠点があった。さらにシリカは粒子や短繊維として分離独立しており、これらが連続層を形成することはなく、無機充填剤として十分な寄与をしているとは言えず、強度も格別向上しない欠点があった。これはポリマー材料の種類には関係のないことで、仮にポリマー材料としてポリイミドを使用したとしても何等変化しな

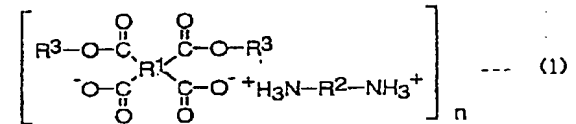
いことである。

【0003】 本発明者らは、すぐれた耐熱性と機械特性を有するポリイミドとシリカとの複合体を作製することを目的として複合体の作製法を検討した結果、ポリイミドのモノマーであるテトラカルボン酸またはそのジエステルとジアミンとから生成される塩化合物とシリカの原料であるケイ素のアルコキシドの混合物を出発物質として圧縮成形により目的が達成できることを見出した。

【課題を解決するための手段】

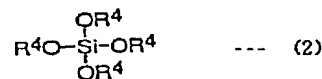
【0004】 本発明はテトラカルボン酸またはそのジエステルと、ジアミンから生成される次の一般式

【化3】



(式中、 R^1 は4価の芳香族基を表し、 R^2 は2価の脂肪族基を表し、 R^3 は水素、メチル基、エチル基より選択された何れかの基を示す。) で表される塩化合物と、次の一般式

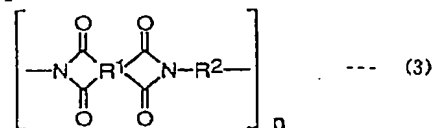
【化4】



(式中 R^4 はメチル基、エチル基の何れかの基を表す。) で表されるケイ素のアルコキシドとを水または水を有機溶媒に溶解してなる溶液の揮発物を揮発させた初期生成物とを混合し、50~500 Mpaの加圧下で1時間~20時間、100~400℃の反応温度で加熱することにより相分離のない連続したシリカ相よりなる緻密構造をもった複合体を得るポリイミド・シリカ複合体の製造方法である。

【0005】 本発明のポリイミド・シリカ複合体の製造方法におけるポリイミドは一般式

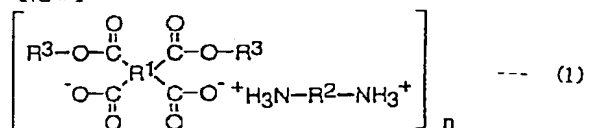
【化5】



(式中 R^1 は4価の芳香族基を表し、 R^2 は2価の脂肪族基を表す。) で表されるものである。

【0006】 上記一般式(式1)で表されるポリイミドは、テトラカルボン酸またはそのジエステルとジアミンとから生成する一般式

【化6】



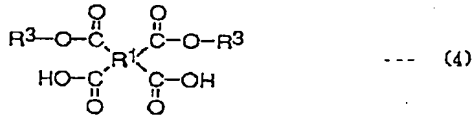
(式中 R^1 は4価の芳香族基を表し、 R^2 は2価の脂肪

3

族基を表し、 R^3 は水素、メチル基、エチル基の何れかを示す。) で表される塩化合物の熱による脱水縮合反応により製造される。

【0007】上記一般式〔式1〕で表される塩化合物は、一般式

【化7】



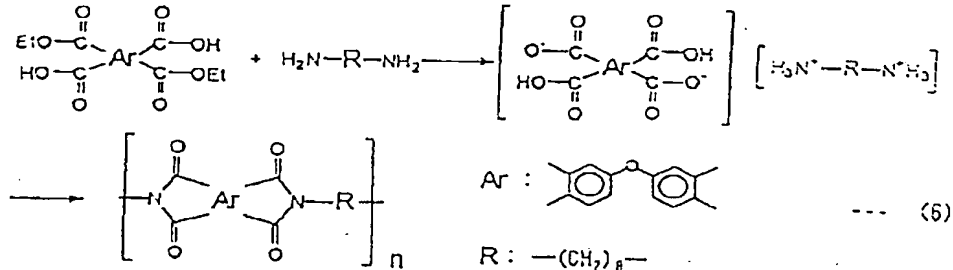
(式中 R^1 は4価の芳香族基を表し、 R^3 は水素、メチル基、エチル基を表す。) で表されるテトラカルボン酸またはそのジエステルと一般式

【化8】 $H_2N-R^2-NH_2$ (5)

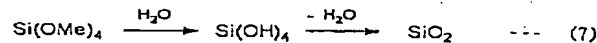
(式中 R^2 は2価の脂肪族基を表す。) で表されるジアミンとの反応により得られる。

【0008】ここで、上記一般式〔式4〕で表されるテトラカルボン酸またはそのジエステルは相当するテトラカルボン酸に無水物と水またはアルコールとの反応により容易に合成される。

【0009】一般式〔式4〕で表されるテトラカルボン酸の具体例としては、ピロメリット酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ジフェニルメタンテトラカルボン酸、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3,3',4,4'-ジフェニル*30



【化11】



【0013】本発明者等は上述の塩が水に可溶であることに着目し、重合同時成形法によるポリイミドとゾルーゲル法によるシリカとを組み合わせ、ポリイミド・シリカ複合体を作製できることを知見し、その性質について検討し本発明に到達した。

【0014】本発明のポリイミド・シリカ複合体の製造方法の一例を示すと、テトラカルボン酸またはそのジエステルとジアミンとから生成する塩化合物とケイ素のア

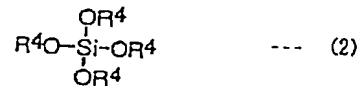
4

*ルスルホンテトラカルボン酸等のテトラカルボン酸を挙げることができる。

【0010】上記一般式〔式5〕で表されるジアミンの具体例としては、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、1,11-ジアミノウンデカン、1,12-ジアミノドデカン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルエーテル等をあげることができる。

【0011】一般式

【化9】



(式中 R^4 はメチル基、エチル基を示す。) で表されるケイ素のアルコキシドはテトラメトキシシランとテトラエトキシシランである。

20 【0012】

【作用】本発明者等はすでにテトラカルボン酸ジエステルと脂肪族ジアミンの塩を〔式6〕に示すように加熱、加圧下で重合反応させると同時に成形を行う方法により半芳香族ポリイミドを合成し〔式6〕、その性質について検討してきた。一方、テトラメトキシシラン(TMO S)は水の存在下、〔式7〕の様な加水分解・重縮合を起こし、段階的な熱処理の後シリカが生成することがゾルーゲル法として知られている。

【化10】

40 ルコキシドを水もしくは水を1~99重量%含む有機溶媒に溶解し、-10℃から80℃で数分から数時間攪拌し、得られた溶液から-10℃から80℃で減圧蒸留により揮発分を留去する。また、この場合テトラカルボン酸またはそのジエステルとジアミンとから生成する塩化合物を単離することなく、テトラカルボン酸またはそのジエステルとジアミンを水もしくは水を1~99重量%含む有機溶媒に溶解し、十分攪拌後ケイ素のアルコキシドを加え、得られた溶液から減圧蒸留により揮発分を留去する方法により得ることもできる。

50 【0015】いずれの場合においても、得られた混合物

5

を型に入れ、50~500 Mpaの圧力下、100~400℃で数分から数十時間加熱することにより行われるものである。この方法に使用できる有機溶媒としては、水に溶解するアルコール系溶媒、たとえばメタノール、エタノール、プロパノール等、アミド系溶媒、たとえばジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等、ジメチルホキシドやテトラヒドロフラン等をあげることができる。この方法で使用する水もしくは水を含む有機溶媒の、テトラカルボン酸またはそのジエステルとジアミンの塩化合物とケイ素のアルコキシドの総重量に対する割合は、重量比で0.1倍から50倍であるが、均一溶液を与える最小量を使用するのが好ましい。

【0016】かくして製造されるポリイミド・シリカ複合体においては、シリカの含有率が重量百分率で5~95%のものが得られ、たとえば図1に示した走査型電子顕微鏡写真に見られるように、大きな相分離のない緻密な構造となる。さらに空気中800℃においてポリイミド成分を完全に熱分解した後は図2に示した走査型電子顕微鏡写真にみられるように連続したシリカ相が観察され、シリカがポリイミド・シリカ複合体の中で連続してひろく分布していることがわかる。また、ダイヤモンド圧入法により測定したビッカース硬度はポリイミド・シリカ複合体のシリカ含有率の増加とともに増大し、その絶対値も大きな値を示す(図3参照)。破壊靱性もシリカ含有率の増加とともに増大し、その絶対値も大きな値を示す(図4参照)。さらに図5に示すように動的粘弾性の測定により、ポリイミド・シリカ複合体の貯蔵弾性率はポリイミドのガラス転移温度よりも高温においても大きな低下は見られず大きな値を保持する。

【0017】以下に図について、本発明の実施例を説明するが、本発明はこのような実施態様に限定することを目的とするものではない。

【0018】

【実施例】図1はサンプルの断面の走査型電子顕微鏡写真、図2は同サンプルを800℃で10分処理したものの断面の走査型電子顕微鏡写真である。

【0019】図3は本発明で得られたポリイミド・シリカ複合体をダイヤモンド圧入法により測定したビッカース硬度とシリカ含有率を示す。図4は破壊靱性とシリカ含有率との関係を示す特性図であり、ビッカース硬度および破壊靱性はポリイミド・シリカ複合体のシリカ含有率の増加とともに増大し、その絶対値も大きな値を示している。

【0020】図5にサンプルS₁およびS₂を短冊状に切り出して測定した動的粘弾性の測定結果を示す。ポリイミド・シリカ複合体の貯蔵弾性率はポリイミドのガラス転位温度である100℃よりも高温においても大きな低下は見られず大きな値を保持していることが認められた。

6

【0021】図6は本発明のポリイミド・シリカ複合体の作製に用いた加圧加熱装置の概略図を示し、図6で1は油圧プレス、2は反応装置、3は圧力計、4は圧力調整バルブ、5は油圧ポンプ、6は温度計、7は温度測定用熱電対である。

【0022】図7は本発明のポリイミド・シリカ複合体の作製に用いた加圧加熱装置の反応装置拡大図を示し、図7で8はピストン、9はシリンダー、10はサンプル、11はヒーター、12は断熱材、13は外壁、14は温度測定用熱電対を示す。図8はサンプルの赤外吸収スペクトル図である。

参考例1 3, 3', 4, 4'-オキシジフタル酸ジエチルエステルと1, 8-ジアミノオクタンとの塩の合成
冷却管、窒素導入管をつけた500 mlのナスフラスコに15.51 g (50 mmol)の3, 3', 4, 4'-オキシジフタル酸二無水物とエタノール500 mlをとり、15時間加熱還流した。つぎに温度を60℃に下げ、1, 8-ジアミノオクタン7.21 g (50 mmol)を少しずつ加えた。しばらく攪拌を続けると白色の沈澱が析出する。放冷後さらに氷浴上で1時間攪拌し、析出物をろ過により回収し、室温で減圧乾燥を行い、白色結晶状の3, 3', 4, 4'-オキシジフタル酸ジエチルエステルと1, 8-ジアミノオクタンとの塩を得た。収量: 44.88 g (95%)、融点: 168℃(示差走査熱量計による)

IR (KBr): 1728 cm⁻¹ (C=Oカルボン酸エステル)、1590 cm⁻¹ (C=Oカルボン酸塩)

本参考例にて得られる3, 3', 4, 4'-オキシジフタル酸ジエチルエステルは3, 3'-ジエトキシ-4, 4'-オキシジフタル酸と3, 4'-ジエトキシ-3, 4'-オキシジフタル酸の混合物である。

【0023】参考例2 3, 3', 4, 4'-オキシジフタル酸と1, 8-ジアミノオクタンとの塩の合成
冷却管、窒素導入管をつけた500 mlのナスフラスコに15.51 g (50 mmol)の3, 3', 4, 4'-オキシジフタル酸二無水物と純水500 mlをとり、15時間加熱還流した。つぎに温度を60℃に下げ、1, 8-ジアミノオクタン7.21 g (50 mmol)を少しずつ加えた。しばらく攪拌を続けると白色の沈澱が析出する。放冷後さらに氷浴上で1時間攪拌し、析出物をろ過により回収し、室温で減圧乾燥を行い、白色結晶状の3, 3', 4, 4'-オキシジフタル酸と1, 8-ジアミノオクタンとの塩を得た。収量: 23.5 g (96%)、融点: 170℃(示差走査熱量計による)

IR (KBr): 1680 cm⁻¹ (C=Oカルボン酸)、1568 cm⁻¹ (C=Oカルボン酸塩)

元素分析 (%) : 計算値; C, 61.53; H, 7.01; N, 5.12

実測値; C, 61.51; H, 7.24; N, 5.11

【0024】参考例3 ピロメリト酸ジエチルエステルと1, 12-ジアミノドデカンとの塩の合成

冷却管、窒素導入管をつけた500 mlのナスフラスコに4.36 g (20 mmol)のピロメリト酸二無水物とエタノール500 mlをとり、15時間加熱還流した。つぎに温度を60℃に下げ、1, 12-ジアミノドデカン4.01 g (20 mmol)を少しずつ加えた。しばらく攪拌を続けると白色の沈殿が析出する。放冷後さらに氷浴上で1時間攪拌し、析出物をろ過により回収し、室温で減圧乾燥を行い、白色結晶状のピロメリト酸ジエチルエステルと1, 12-ジアミノドデカンとの塩を得た。収量: 10.0 g (98%)、融点: 177℃ (示差走査熱量計による)

IR (KBr): 1726 cm^{-1} (C=Oカルボン酸エステル)、1563 cm^{-1} (C=Oカルボン酸塩)

元素分析 (%) : 計算値; C, 61.16; H, 8.29; N, 5.49

実測値; C, 60.93; H, 8.41; N, 5.40

本参考例にて得られるピロメリト酸ジエチルエステルはピロメリト酸-1, 3-ジエチルエステルとピロメリト酸-1, 4-ジエチルエステルの混合物である。

【0025】実施例1

参考例1で合成した塩10gを純水25mlに溶解し、室温で、表1に示すように種々の割合でテトラメトキシシラ*
ポリイミド・シリカ複合体の作製

サンプル番号	塩 ^{a)} (g)	TMOS ^{b)} (g)	水 (ml)	シリカ含有 ^{c)} (重量%)	ビッカース硬度 ^{d)} (Mpa)	破壊靱性 ^{d)} ($\text{Nmm}^{-3/2}$)
1	10	0.56	25	10	270	0.26
2	10	0.80	25	30	290	0.32
3	10	1.87	25	50	590	0.40
4	10	4.36	25	70	420	0.45
5	10	16.83	25	90	700	0.89

註 a) 3,3', 4,4'-オキシジフタル酸と1,8-ジアミノオクタンとの塩

b) テトラメトキシシラン

c) シリカ含量は使用したテトラメトキシシランがすべてシリカに変換されたものとして計算した値

d) ダイアモンド圧入法により測定した値

【0029】実施例2

参考例2で合成した塩10gを純水25mlに溶解し、室温で、0.8 gのテトラメトキシシランを加え、その温度で1時間攪拌した。得られた溶液から、ロータリーエバポレータにより、浴温50℃、20mmHgの減圧で揮発分を留去した。

【0030】得られた固形分を図6に示すピストン・シリンダー形圧縮装置に1g入れ、250 Mpaの圧力、200℃で15時間保持し、実施例1と同様のポリイミド・シリカ複合体のペレットを得た。

【0031】参考例3で合成した塩10gを純水25mlに溶解し、室温で、0.8 gのテトラメトキシシランを加え、その温度で1時間攪拌した。得られた溶液から、ロ

*ンを加え、室温で1時間攪拌した。得られた溶液から、ロータリーエバポレータにより、浴温50℃、20mmHgの減圧下で揮発分をすべて留去した。

【0026】得られた固形分を図6、図7に示すピストン・シリンダー式加圧加熱装置に1g入れ、250 Mpaの圧力、200℃で15時間保持し、ポリイミド・シリカ複合体のペレットを得た。サンプル番号3の試料の赤外吸収スペクトルを図8に示す。1780, 1730, 1370, 750 cm^{-1} にポリイミドに起因する吸収が観察され、また、1000~1100 cm^{-1} にシリカに起因する吸収が観察され、ポリイミド・シリカ複合体の化学構造であることがわかる。

【0027】図1の走査型電子顕微鏡写真に示すように、ポリイミド・シリカ複合体(サンプル番号3)の表面は緻密であることがわかる。また、このものを空气中800℃で10分間加熱しポリイミド分を熱分解させると、図2の走査型電子顕微鏡写真に示すようにポリイミド部が空洞として観察され、シリカ相は連続相として広く広がっていることがわかる。

【0028】

【表1】

ポリイミド・シリカ複合体の作製

ータリーエバポレータにより、浴温50℃、20mmHgの減圧で揮発分をすべて留去した。

【0032】得られた固形分を図6に示すピストン・シリンダー形圧縮装置に1g入れ、250 Mpaの圧力、200℃で15時間保持し、実施例1と同様のポリイミド・シリカ複合体のペレットを得た。

【0033】実施例3

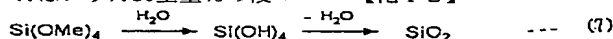
3, 3', 4, 4'-オキシジフタル酸二無水物をエタノールと15時間加熱還流し、ついで60℃で1, 8-ジアミノオクタンを加え室温になるまで攪拌しながら放冷した。さらに氷浴で冷却し、生じた白色沈殿をろ過して4, 4'-オキシジフタル酸ジエステルと1, 8-ジアミノオクタンとの塩を白色結晶として得た。得られた塩

を水に溶解し、TMO Sを加え、室温で1時間攪拌した。反応溶液の溶媒を留去し、室温で減圧乾燥を行うことにより複合ゲルを白色固体として得た。この複合ゲルをピストン-シリンダー式の加熱加圧装置で、200 ~ 300 M p aの圧力下、200 °Cで15時間保持することにより黄白色不透明のポリイミド・シリカ複合体を得た。

【0034】シリカを含まないポリイミド単独で上記の処理を行った場合には黄色粉体状の脆い成形体しか得られなかったが、シリカを含有する複合体においてはシリカ含有率が10~100 wt%の全ての場合において均一で強靱な複合体を得られた。I R測定より、塩のイミド化とゾルーゲル反応が同時に進行していることが、また断面のS E M観察より、0.05~0.1 μmのシリカ粒子が連結して連続的に広がったシリカ相として存在する様子が明らかになった。また、ビッカース硬度、破壊靱性はシリカ含有率が増加するにしたがって大きくなった。以上より、ジカルボン酸ジエステルとジアミンとの塩の重合同時成形法とゾルーゲル反応を組み合わせることにより緻密で強靱な複合体を得られることが明らかになった。

【0035】図9は上述のポリイミド・シリカ複合体をゾルーゲル法により製造する方法の一例を示す反応工程図である。図9において、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸と、シリカの前駆体であるテトラエトキシシラン(T E O S)と水とを混合し、ゾル状態を経て成形した後、270 °Cで3時間加熱硬化させると、透明ないしは半透明のポリイミド・シリカ複合体のフィルムが得られた。

【0036】図10はポリアミド酸を経由してゾルーゲル法により得られたポリイミド・シリカ複合体フィルムの走査型電子顕微鏡写真である。Aはシリカ30重量%の複*



に示す様な加水分解、重縮合を起こし、段階的なシリカが生成される。これはゾルーゲル法として知られている。

【0041】本発明では【式1】の塩化合物と、【式2】のケイ素のアルコキシドとが水または水を多量に含む有機溶媒とに溶解したとき、【式1】の塩化合物と、【式2】のケイ素のアルコキシドとが共に水に可溶性であり、互に相溶性があるので、テトラカルボン酸ジエステルと脂肪族ジアミンの塩を加熱、加圧下で重合反応と同時に成形させる過程で、テトラメトキシシラン(TMO S)も水の存在下【式7】のような加水分解と重縮合を起こす反応が重合同時成形で進行し、S i O₂が前記有機ケイ素化合物の前駆体より形成され、均一に微細分散するので緻密、強靱なポリイミド・シリカ複合体が製造できるのである。

【0042】上記の反応において、加圧が50M p a以下では加圧力が不足し、充分な重縮合がなされず緻密強靱

*複合であり、Bはシリカ70重量%の複合体である。これによると複合体中では2~5 μmのシリカ粒子がポリイミド中に均一に分散して存在することがわかる。この結果を本発明方法によるポリイミド・シリカ複合体の走査型電子顕微鏡写真(図1)と比較すると、これらの間の差異は明白である。すなわち、本発明方法によるポリイミド・シリカ複合体中では0.05~0.1 μmのシリカ粒子が連続して均一に存在しており、これが図3~図5に示したようなすぐれた特性の発現にあずかっている。

10 【0037】図11はポリイミド・シリカ複合体フィルムの貯蔵弾性率の組成および温度依存性を示す特性図であり、図10中A, B, C, Dはシリカ含有率がそれぞれA: 0重量%、B: 8重量%、C: 30重量%、D: 63重量%を示す。

【0038】図12は本発明のポリイミド・シリカ複合体フィルムの線膨張係数の組成依存性を示す特性図である。図11と図12に示すように、シリカの複合化によって、ポリイミドの高弾性率化および低熱膨張率化が達成された。

20 【0039】本発明において、【式1】に示す塩化合物とケイ素のアルコキシドとを水または水を有機溶媒に溶解してなる溶液の揮発物を揮発させた初期生成物とを混合し、50~500 M p aの加圧下で100 ~ 400 °Cの反応温度で加熱させる理由は次の通りである。

【0040】本発明ではテトラカルボン酸またはそのジエステルと脂肪族ジアミンの塩を加熱、加圧下で重合反応させると同時に成形を行う方法により半芳香族ポリイミドを【式6】の如く合成すると同時に、他方の有機ケイ素化合物の前駆体であるテトラメトキシシラン(TMO S)は水の存在下で以下の式【式7】

30 【化12】

な複合体を得られない。また、500 M p aを超える加圧下でも緻密強靱な複合体が十分にできない。好ましくは100 ~ 400 M p aがよい。また反応温度は100 ~ 400 °C、好ましくは200 °C~300 °Cに加熱すると、緻密で強靱な複合体を得られる。100 °C以下では複合体の生成時間が長くなりすぎ好ましくない。また、400 °C以上では反応物が一部分解する惧れがあり好ましくない。【式1】に示す塩化合物と【式2】に示すケイ素のアルコキシドとの反応初期生物との混合割合は5~95重量%の広汎に選択できるが、50: 50が緻密、強靱性、硬度の大きい複合体を得るに好ましい。

【0043】

【発明の効果】本発明の製造方法で得られるポリイミド・シリカ複合体は、シリカが連続して均一に拡がった構造を有するため、表面硬度が大きく、高い破壊靱性と貯蔵弾性率を有する。このため、本発明のポリイミド・シリカ複合体は電気、機械部品、建築資材、航空機資材等

への使用に顕著な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1はサンプル断面の走査型電子顕微鏡写真である。

【図2】図2は同サンプルを800℃で10分間処理したものの断面の走査型電子顕微鏡写真である。

【図3】図3は本発明で得られたポリイミド・シリカ複合体をダイヤモンド圧入法により測定したビッカース硬度とシリカ含有率との関係を示す特性図である。

【図4】図4は本発明のポリイミド・シリカ複合体の破壊靱性とシリカ含有率との関係を示す特性図である。

【図5】図5はサンプルS₁ および S₂ を短冊状に切り出して測定した動的粘弾性の測定結果を示す特性図である。

【図6】図6は本発明のポリイミド・シリカ複合体の作製に用いた加圧加熱装置の概略図である。

【図7】図7は本発明のポリイミド・シリカ複合体の作製に用いた加圧加熱装置の反応装置拡大図である。

【図8】図8はサンプルの赤外吸収スペクトル図である。

【図9】図9は本発明のポリイミド・シリカ複合体をゾルゲル法により製造する方法の一例を示す反応工程図である。

【図10】図10はポリアミド酸を経由してゾルゲル反

応により製造したポリイミド・シリカ複合体サンプル断面の走査型電子顕微鏡写真である。Aはシリカ30重量%の複合体であり、Bはシリカ70重量%の複合体である。

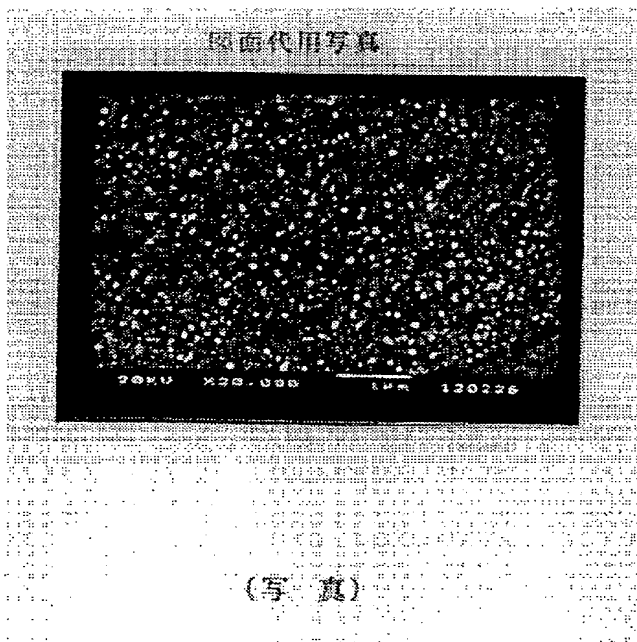
【図11】図11は本発明のポリイミド・シリカ複合体フィルムの貯蔵弾性率の組成および温度依存性を示す特性図である。

【図12】図12は本発明のポリイミド・シリカ複合体フィルムの線膨張係数の組成依存性を示す特性図である。

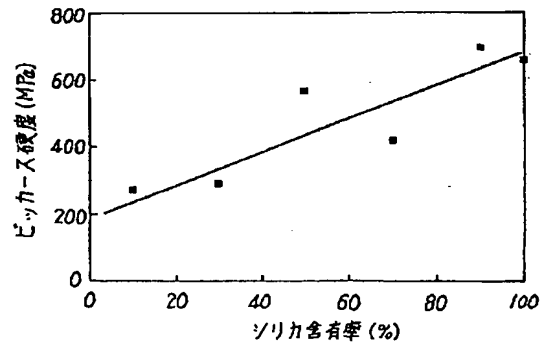
【符号の説明】

- 1 油圧プレス
- 2 反応装置
- 3 圧力計
- 4 圧力調整バルブ
- 5 油圧ポンプ
- 6 温度計
- 7 温度測定用熱電対
- 8 ピストン
- 9 シリンダー
- 10 サンプル
- 11 ヒーター
- 12 断熱材
- 13 外壁
- 14 温度測定用熱電対

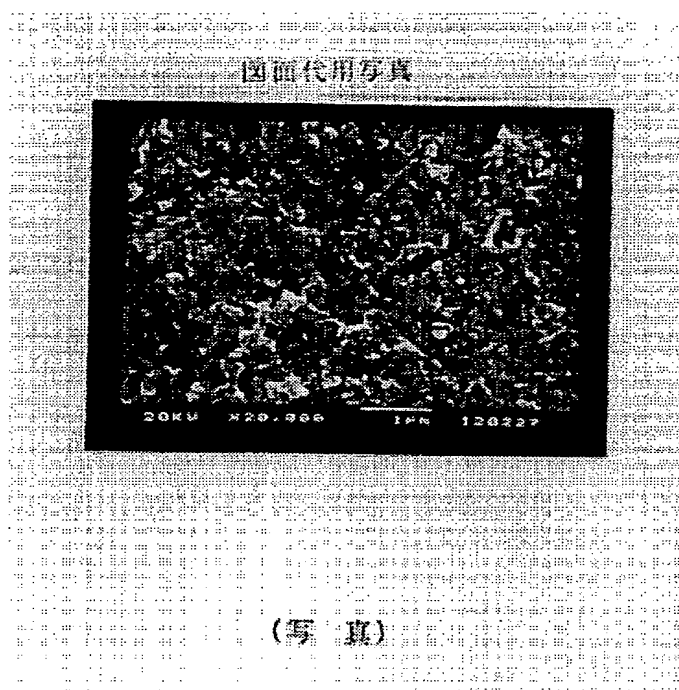
【図1】



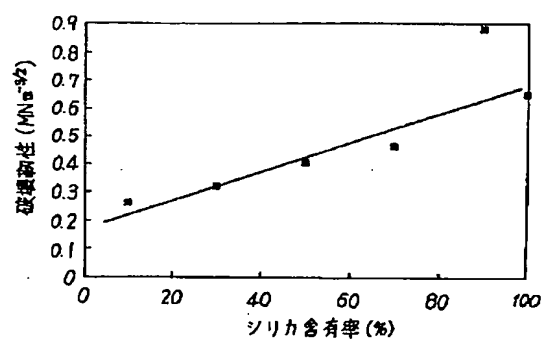
【図3】



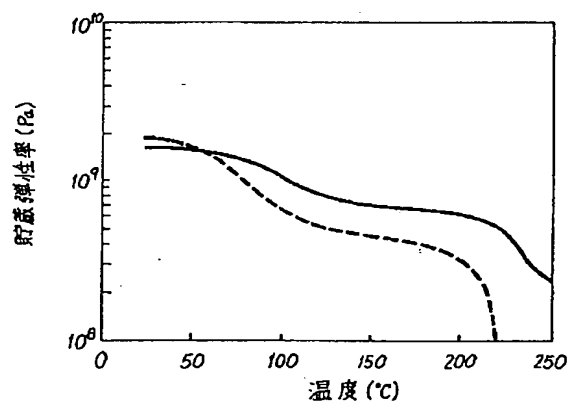
【図2】



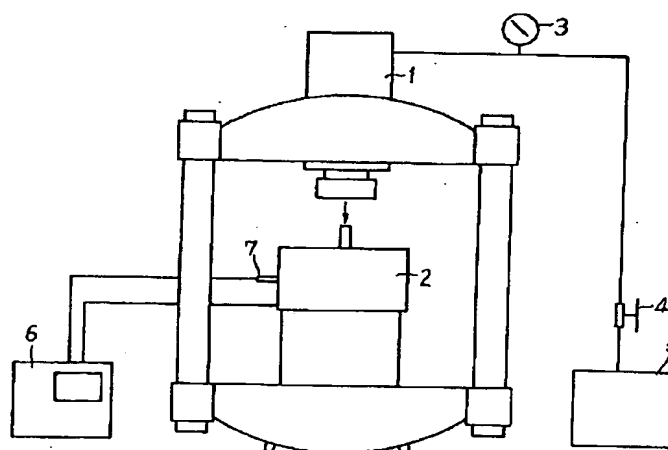
【図4】



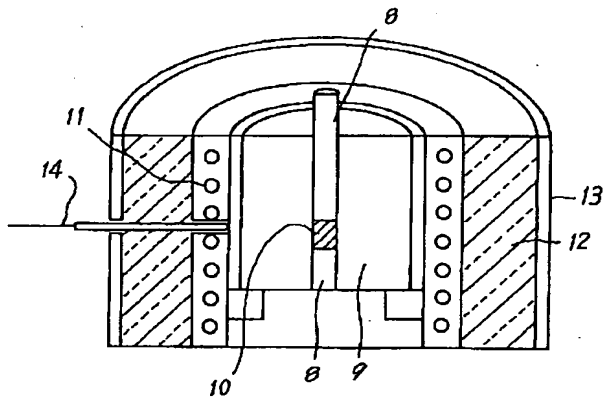
【図5】



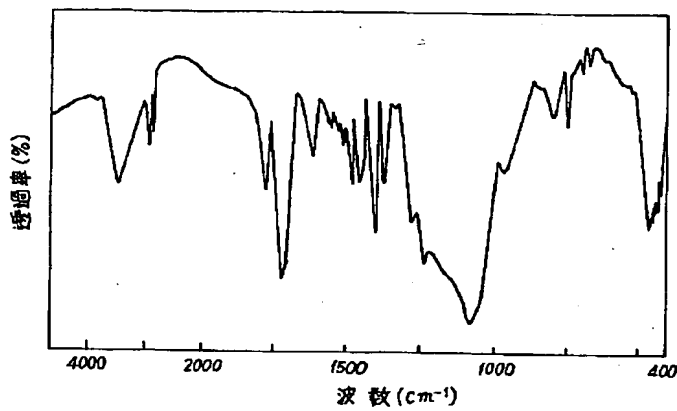
【図6】



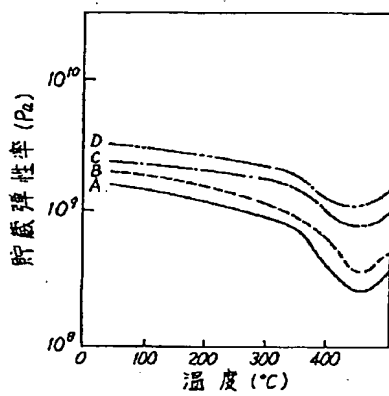
【図7】



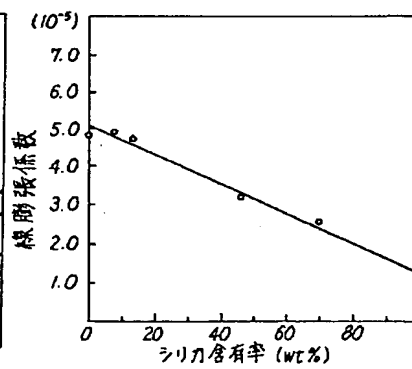
【図8】



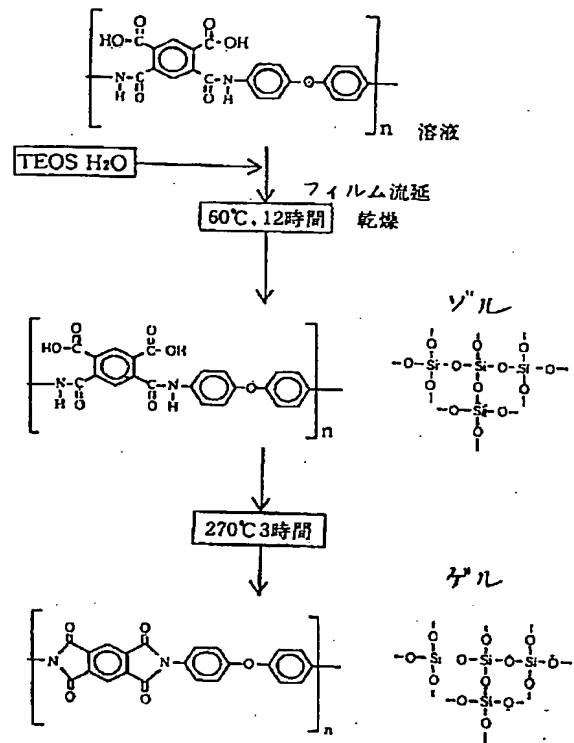
【図11】



【図12】

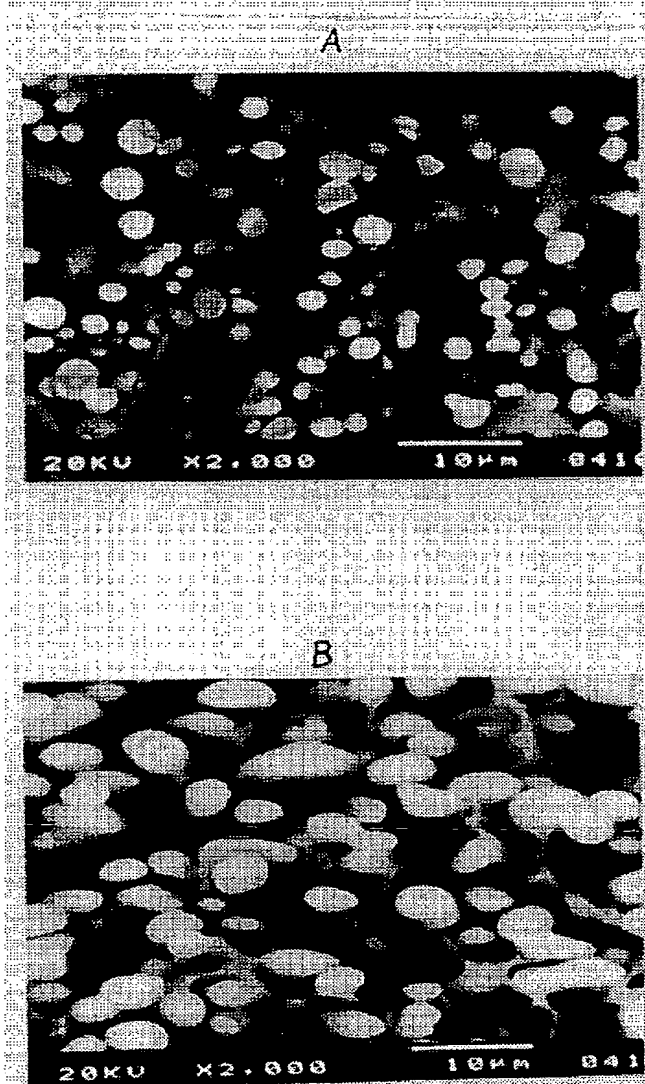


【図9】



【図10】

図面代用写真



(写真)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.